

Translation of Relevant Parts of Reference 1

Japanese Patent Laid-Open No. 203747/84 published November 17, 1984

Japanese Patent Application No. 77074/83 filed April 30, 1983

Title: Method of producing an inorganic cured material

[Claim 1]

A method of obtaining an inorganic cured material by curing a shaped form obtained from a slurry containing cement by a paper-forming method characterized in using a slurry, which contains 4 to 15 wt. % of pulps in an amount of 1 to 7 wt. % to the solid components, which has fibers of the lengths of 5900  $\mu\text{m}$  or more than 5900  $\mu\text{m}$  in an amount of 60% or more to the total pulp amount,

the slurry containing optionally a filler or enforcement fibers;

the Schopper freeness of said pulps is adjusted to 40°SR to 70°SR by fibrillation; and

the drainage factor of the slurry is adjusted to 5  $\text{cm}^4/\text{sec}$  or less than 5  $\text{cm}^4/\text{sec}$ .

[Page 2, lines 11 to 15]

The present invention relates to a method of producing an inorganic cured material used as a building material. In particular, the present invention related to a method of producing an inorganic cured material as a cement building material to obtain a paper-like product without asbestos.

[Page 7, Table 1] Portland Cement

Table 1 (1)

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 2
Normal Portland Cement	85	85	88	87.5	86
Asbestos	-	-	-	-	-
Conifer pulps fibrillated (kg)*1	Non-bleached 5	-	Bleached 2	Bleached 2	Bleached 2
Broadleaf tree fibrillated (kg)*1	-	Non-bleached 5	-	-	-
Pulps having a freeness less than 40°SR(kg)	-	-	-	0.5	
	-	-	-	-	-
Quartz Sand (kg)	10	10	10	10	10
Water (ton)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—203747

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 15/02  
13/00

識別記号

庁内整理番号  
6542—4G  
6542—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 16頁)

⑭ 無機硬化体の製法

門真市大字門真1048番地松下電  
工株式会社内

⑮ 特 願 昭58—77074

⑯ 発 明 者 曾田孝

⑰ 出 願 昭58(1983)4月30日

門真市大字門真1048番地松下電  
工株式会社内

⑱ 発 明 者 松井健一

⑲ 発 明 者 沢田康志

門真市大字門真1048番地松下電  
工株式会社内

門真市大字門真1048番地松下電  
工株式会社内

⑳ 発 明 者 村上武

㉑ 出 願 人 松下電工株式会社

門真市大字門真1048番地松下電  
工株式会社内

門真市大字門真1048番地

㉒ 発 明 者 赤阪保

㉓ 代 理 人 弁理士 松本武彦

明 細 書

1. 発明の名称

無機硬化体の製法

2. 特許請求の範囲

(1) セメントを含むスラリーから抄造法により得た賦形体を養生して無機硬化体を得る方法において、抄造にあたり、繊維長590ミクロン以上が全バルブ量の60重量%以上でフィブリル化によりシヨツパー濾水度を40°SR以上70°SR以下に調整したバルブを、全固型分に対し1~7重量%の割合で含有し、必要あらばこれにファイラ、補強繊維を配合して、濃度を4~15重量%、濾過係数を5cm<sup>4</sup>/sec以下に調整したスラリーを用いることを特徴とする無機硬化体の製法。

(2) バルブが、針葉樹および/または広葉樹のサランもしくは未サランのバルブである特許請求の範囲第1項記載の無機硬化体の製法。

(3) バルブが、全固型分中の1重量%以下の範囲で、シヨツパー濾水度40°SR未満のものをも含んでいる特許請求の範囲第1項または第2項記

載の無機硬化体の製法。

(4) ファイラが、セピオライト、ベントナイト、および平均粒子径5ミクロン以下の品質あるいは非品質のシリカからなる群の中から選ばれた少なくとも1種であり、全固型分に対し1~10重量%含まれている特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(5) 補強繊維が、太さ5~50μ、長さ3~10mmのビニロン繊維であり、全固型分に対し0.3~2重量%含まれている特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(6) 補強繊維が、ところどころに幅もしくは径の大きくなつた部分をもつビニロン繊維である特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(7) 補強繊維が、太さ5~50μ、長さ3~10mmのアクリル繊維であり、全固型分に対し0.3~2重量%含まれている特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(1)

(2)

(8) 補強繊維が、ところどころに隔もしくは径の大きくなつた部分を持つアクリル繊維である特許請求の範囲第1項から第4項までと第7項のいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(9) 補強繊維が、ウオラストナイトであり、全固型分に対し2～15重量%含まれている特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [技術分野]

この発明は、建築材料として用いられる無機硬化体の製法に関する。さらに詳細には、抄造にあたり、石綿を使用しないで抄造体を得るセメント系無機建材等無機硬化体の製法に関するものである。

#### [背景技術]

従来よりセメントを結合材とし石綿を補強材として含ませるようにした無機硬化体が広く使用されている。石綿を補強繊維として用いるようにすると、無機硬化体に対する補強効果が著しくなる

(3)

を使用する必要があるが、このように多量のバルブを使用すると、得られた無機硬化体が不燃性でなくなるのである。また、強度、特に吸水時の強度が不十分であるという欠点もあるので、外装用建築材料として用いるには不適當であつた。

現在、石綿の代替繊維としてバルブ以外に、ガラス繊維、カーボン繊維、鋼繊維、ウオラストナイト等の無機繊維、ビニロン、アクリル、ポリエチレン等の有機繊維等も種々検討されているが、いずれも、1本の繊維の太さが石綿に比し太く、石綿のようにセメントとのなじみが良くないので、単独で使用するに至っていない。

#### [発明の目的]

前述したような事情に鑑み、この発明は、石綿を使用することなく、不燃性でしかも強度が高く、その上抄造法により大量生産出来る無機硬化体の製法を提供することを目的とする。

#### [発明の開示]

発明者らは研究を重ねた結果、短く切断することなく叩解フィブリル化したバルブをうまく使用

(5)

とともに、ハチエツク抄造方式等の大量生産に適した抄造法により無機硬化体をつくるのが可能になるからである。この方法では、原材料を含むスラリーをハチエツク抄造機等の抄造機で抄き上げ、得られた賦形体を養生して無機硬化体を作るようにする。その際、石綿を原材料の固型分基準で5重量%以上用いると抄き上げが可能となる。

しかしながら、石綿を使用する上で石綿公害を引き起こす恐れがあり、これから先も石綿を使用し続けることは、社会環境を守る上で問題となる。その為、近年、石綿を含まない無機硬化体の研究がさかんに行われている。その一例として、石綿の代わりにバルブを含ませるようにした無機硬化体があり、現在すでにその製品が市場に出回っている。しかし、この無機硬化体には、次のような欠点があり、一般の建築材料として用いるのには不適當であつた。すなわち、不燃性でないという欠点である。抄造法によりこの無機硬化体を作るには、原材料の固型分基準で約6重量%（以下、すべて原材料の固型分基準で表す）以上のバルブ

(4)

することにより、不燃性でしかも強度の高い硬化体を抄造法により大量生産出来ることを見出し、ここにこの発明を完成した。

すなわち、針葉樹、広葉樹等のバージンバルブをPFIミル、シングルディスクリフアイナー、ダブルディスクリフアイナー等の叩解機の叩解条件をうまく設定することにより、繊維長590ミクロン以上（28メツシュ以下）を60重量%以下に保ちながらフィブリル化してシヨツパー濾水度を40・SR以上70・SR以下にしたバルブを用いれば、スラリー固型分中のバルブの量が6重量%以下でもハチエツク方式により抄き上げることが可能であり、この発明の目的とするところの不燃性で高強度の板が得られることを見出し、この発明を完成したのである。

従って、この発明は、セメントを含むスラリーから抄造法により得た賦形体を養生して無機硬化体を得る方法において、抄造にあたり、繊維長590ミクロン以上が全バルブ量の60重量%以上でフィブリル化によりシヨツパー濾水度を40・

(6)

SR以上70・SR以下に調整したバルブを、全固型分に対し1～7重量%の割合で含有し、必要あらばこれにファイラー、補強繊維を配合して、濃度を4～15重量%、濾過係数を $5 \text{ cm}^4 / \text{sec}$ 以下に調整したスラリーを用いることを特徴とする無機硬化体の製法をその要旨とする。

ここに、濾過係数は下記のように定義される。

濾過係数：定圧濾過時の単位濾過面積当りの

係数

$$\left[ \begin{array}{l} K = 2V / (d\theta / dV) \\ V ; \text{濾液量 (cm}^3\text{)} \\ \theta ; \text{濾過時間 (sec)} \\ 60 \text{ メツシュ金網使用} \end{array} \right]$$

以下にこれを詳細に説明する。

ここで結合材として用いるセメントとしては、水硬性のものであれば特に限定されない。例えば、ポルトランドセメント、高炉セメントなどである。バルブとしては、針葉樹、広葉樹のサラシあるいは未サラシクラフトバルブ等を用いるのが良い。新聞紙、クラフト紙等の故紙は多量に用いると含

(7)

において期待のものが得られないばかりか、生産工程においてもパイプの詰り等のトラブルが生じ、好ましくない。また、前述のファイブリル化されたバルブ量が7%を越えるようになると、抄造は勿論可能であるが、他の有機補強繊維を加えた場合の好ましい添加量をも考え合わせると不燃性の面で不合格となる。そして、抄き上げた後のシリンダ上やフェルト上において、あるいはメーカーロール加圧時やプレス成形時における水抜け性が悪くなりすぎ、思うような高密度の製品を得ることが不可能となる。従つて、強度面でも期待通りのものが出来ないという欠点が生じる。通常に叩解された針葉樹または広葉樹バルブのシヨツパー濾水度は40・SR未満であり、このものでは7%以下では他の濾過性を悪くするような微粒の無機ファイラー等を併用してもハチエツクでは抄造出来ない。すなわち、濾過性が良すぎて（水切れが良すぎて）セメント粒子が濾過液中に逃げてしまうのである。従つて、シヨツパー濾水度が40・SR以上に叩解したバルブ量が1%以上あることが、

(9)

有されている不純物の影響でセメントの硬化不良を招いたりする場合がある。ただし、故紙は、一般に繊維長の短いものが多いので、シヨツパー濾水度が比較的大きい。そのため、石綿等と併用して少量なら使用される場合が多く、この発明でも、前述の40・SR以上70・SR以下までファイブリル化した針葉樹、広葉樹の長繊維バルブと併用して繊維長590ミクロン以上のものが60%以上に保たれる範囲内で使用することが出来る。

この発明では、シヨツパー濾水度40・SR以上70・SR以下、590ミクロン以上の長さの繊維が全バルブ量の60%以上であるような針葉樹および/または広葉樹バルブは、全固型分量の1～7重量%（以下%と略す）用いられる。すなわち、上述のファイブリル化されたバルブ量が1%未満では、たとえ他の濾過性を悪くするような微粒の無機ファイラーを併用しても、ハチエツク方式で抄造可能な濾過係数まで下げることが出来ない。たとえ出来たとしてもシリンダの網目から水と共に抜けるセメント粒子の量が多くなり、製品品質に

(8)

不燃の硬化体を抄造出来る絶対条件である。また、この製法においては、繊維を切らないよう細心の注意を払つて叩解しシヨツパー濾水度70・SR以上のバルブを用いた場合、抄き上げたシートの水抜けが悪く、抄造効果を低下させるばかりでなく、製品の密度も小さいものになつてしまい、強度が低く、吸水率が大きくなり、耐凍害性の悪い建材しか得られないので70・SR以下でないと好ましくない。

つぎに、ファイブリル化されたバルブの繊維長であるが、PFIミル、シングルディスクリフアイナー、ダブルディスクリフアイナー等の叩解機で叩解するが、ファイブリル化と同時に繊維も短くカットされる現象が進む。シヨツパー濾水度を上げるためにバルブを叩解する必要はあるが、あまり叩解しすぎると繊維が短く切れ、硬化体の補強効果としての役目が果たせなくなつてくる。たとえば、バルブ繊維長が590ミクロン以下のものはほとんど補強効果を発揮せず、シヨツパー濾水度を上げるのみにしか効果を発揮しないので、

(10)

この量は、できるだけ低くおさえることが望ましい。

ここで、繊維長が590ミクロン以上のバルブをバルブ全量の60%以上とした理由は、これより少ないと、硬化体の吸水率が上がり、著しく吸水時の強度が低下するためである。

なお、バルブとしては、シヨツパー濾水度40°SR以上70°SR以下、繊維長590ミクロン以上のバルブを全バルブ量の60%以上に保つようにフィブリル化したバルブのほかに、シヨツパー濾水度40°SR未満のバルブ（針葉樹バージンバルブ、広葉樹バージンバルブ、故紙など）をスラリー全固型分の1%以内の範囲で含めても良い。すなわち、濾過性を悪くするような微粒の無機ファイラー等を併用すれば、上述のフィブリル化されたバルブばかりで無くても、スラリー濾過係数を $5 \text{ cm}^4 / \text{sec}$ 以下に調整出来る範囲でシヨツパー濾水度40°SR未満のバルブを併用出来るのである。

このようにスラリー中に40°SR未満のバルブ

(11)

出来、抄造し易いスラリーとする事ができるものである。すなわちファイラーを併用する事でバルブの叩解度の低目のものを使用しても抄造可能な濾過係数を得る事が出来るもので、バルブ叩解時の動力費削減ができるばかりでなく、製品の使用目的に応じ、バルブだけでなく、ファイラーによつても配合を変える事ができるという融通性（フレキシビリティ）が生ずるのである。また、ファイラーとして5ミクロン以下の晶質、非晶質のシリカを用いると養生中にセメント成分と反応し、一層高強度で高品質の製品ができるという長所も生じる。

上述のフィブリル化されたバルブとこのようなファイラーを併用すると、なぜスラリーの濾水性が悪くなく、しかも、セメントの歩留りが向上するかは定かでないが、推察するに、フィブリル化されたバルブの微細繊維にファイラーがうまくからみ合い、網目ようになって濾過されている為と思われる。ファイラーの添加量は全固型分に対して1~10%とするのがよい。10%を越えると強度

(13)

を少量加える事の効果としては、メーカーロール加圧時、プレス賦形時の水抜け性がよくなり、40~70°SRのものだけを用いた場合よりも硬化体の密度の高い、すなわち、製品特性のより優れたものを得る事ができるという長所がある。しかし、この配合量が1%を越えるとスラリーの濾過係数が $5 \text{ cm}^4 / \text{sec}$ 以上になる恐れが生じるばかりでなく、濾過液濃度も高くなる傾向にあるので、越えないようにするのがよい。

次に、ファイラーを用いる場合は、セピオライト、ベントナイト等で特に膨潤度が3倍以上のものか、平均粒子径5ミクロン以下の晶質あるいは非晶質シリカを用いるのがよい。

ここに、膨潤度は下記のように定義される。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{24時間後の吸水した水の量}}{\text{吸水前のファイラー重量}}$$

このようなファイラーを前述のフィブリル化されたバルブと併用して、セメント、水と混合する事により、スラリーの濾過係数を、更に下げる事が

(12)

低下を起こす恐れがある。

つぎに、バルブ以外の補強繊維としては、ガラス繊維、カーボン繊維、鋼繊維、ウオラストナイト等の無機繊維またはポリビニルアルコール（ビニロンともいう。以下PVAと略記する。）、アクリル、ポリエチレン等の有機繊維が使用出来るが、有機繊維ではPVA、無機繊維ではウオラストナイトが最も好ましい。また、PVA繊維やアクリル繊維でも、ところどころ幅もしくは径が大きくなったものを用いるのが好ましい。PVA繊維は、その親水基のため、有機繊維の中で最もセメントとの結合性が良く、補強効果が優れていることは公知である。これをフィブリル化されたバルブと併用することにより、一層の強度向上、特に耐衝撃性強度の向上が図れる。その理由は、PVA単独では今一つセメントとのなじみが悪く抜け易いが、前記バルブと併用することにより、PVA繊維とフィブリル化されたバルブの微細繊維がうまくからみ合い、PVAのすべりが防止されることによると推定出来る。PVA繊維あるい

(14)

はアクリル繊維としては、太さ5～50ミクロン、長さ3～10mmのものをを用いるのがこのましい。PVA繊維あるいはアクリル繊維の含有量は0.3～2%とするのが好ましい。この範囲であれば最も補強効果が大きいからである。2%を超えてPVAあるいはアクリルの量を増やしても、硬化体の強度は殆ど上がらず、配合費用のみ上昇する。これは、PVAあるいはアクリルが2%を超えて含有されると、その分散性が悪くなつてくためと推定される。また、0.3%未満では、補強の役割が果せない。

PVAあるいはアクリルとして、湿式紡糸法、乾式紡糸法などによつて紡糸されたものを、熱処理時に型付けして、繊維の幅もしくは径がところどころ大きくなつたものを使用するといつそう高強度の硬化体を得ることができる。第1図はそのような繊維の形態モデルをあらわす斜視図、第2図は第1図を矢印A側より見た側面図、第3図は第1図を矢印B側より見た側面図である。これらの図にみるように、繊維1は、繊維軸方向にとこ

(15)

されない。また、部分2の個数は、好ましくは繊維長さ50～2000μに対して、長さ20～100μ位の部分を一個所有すればよい。この部分はセメントマトリックスとの界面での接着性を向上させる作用をする。したがつて、このような部分を有するPVA繊維あるいはアクリル繊維をセメントマトリックス中に混合して得られた硬化体は、通常のPVA繊維あるいはアクリル繊維の使用に比べて著しく強度（曲げ強度、衝撃強度等）が増大する。この強度発現の機構は未だ明らかでないが、繊維の断面積を減少させることなく、その表面積を増大させることが出来ているために、セメントマトリックスとの接着面積が増大すると共に、凸部により繊維が抜けにくくなることが原因と推察される。断面積が全く減少しないため、繊維自体の強度低下もない。

ところどころに幅または径の大きい部分をPVA繊維あるいはアクリル繊維に設けるための熱処理は、たとえば第6図に示されているようにして行なう。金属等からなるロール3および周面に微

(17)

ろどころに幅の大きくなつた部分2を有している。これらの部分2は、少なくとも一方の面から眺めて、第2図の如く幅が大きくなつたものである。つまり、繊維が加熱時型付けによつて押し付けられて巾が広がつた部分2は、繊維によじれが生じているのが、通常であることから、眺める角度によつて第2図の如く巾広くみえたり、第3図の如く偏平にみえたりするからである。しかし、このモデル図に示すものに限定されるものではなく、どの角度からみても径の太いものであつてもよい。第4図および第5図は、繊維の顕微鏡写真をあらわすものであつて第4図は型付前の側面図、第5図は熱処理型付後の側面図である。第5図にもみるように、熱処理型付後は、ところどころに幅または径の大きい部分2が形成されている。部分2の繊維径( $t_1$ )と、元の繊維径( $t_2$ )は、 $t_1 > t_2$ の関係になつている。部分2は、繊維軸方向に規則正しく配列されている必要はない。部分2の径は、好ましくは元の繊維径( $t_2$ ))に対し2～3倍程度であるが、特にこれに限定

(16)

小で多数の凹凸を持つ金属等からなるロール4を使用し、ロール4の表面温度を200～300℃程度として、両ロール3、4の間に繊維5を通す。そうすると、ところどころに幅または径の大きい部分を持つ繊維が得られる。両ロール3、4間の隙間（クリアランス）は使用繊維の厚みや径に応じて決める必要があるが、厚みあるいは径が16μ程度の場合は8μ程度とするとよい。また、ロール4に設けられる凹凸の凸部間の間隔は、幅または径の大きい部分の所望とする間隔に応じて決める必要がある。

ウオラストナイトは無機繊維の中でセメントと一番なじみ易く、補強材としての効果があることは、よく知られている。このウオラストナイトも前述のPVAと同じようにファイブリル化されたバルブと併用することにより、その効果が向上する。すなわち、ファイブリル化されたバルブの微細繊維の周囲にウオラストナイトがからみ合い、セメントの歩溜りを向上させ、結果的に強度向上につながるのである。また、ウオラストナイトを使用

(18)

することにより、バルブを主体に使用した無機硬化体の欠点である寸法変化率を小さく押さえる効果もでる。ウオラストナイトの使用量は2～15%が好ましい。2%未満では、ウオラストナイト添加の効果が小さくなり、15%を超えると逆に硬化体の密度が低下して強度低下現象が認められるようになる。

上記原材料と水を混合してスラリーを作るが、このスラリーの固型分濃度は4～15%とするのが好ましい。さらに好ましくは6～10%である。4%未満の場合は、スラリー中の固型分が抄造機の抄き上げ部(金網)に抄き上がってくる効率が悪く、生産性が悪くなり、その上、スラリー中の固型分が沈澱して、予定した組成の無機硬化体を得られなくなる傾向がある。他方、15%を超えると、抄き上げたケーキの厚みが不均一となり、均質な硬化体を得ることが困難になる傾向にある。

スラリーの透過係数を $5 \text{ cm}^4 / \text{sec}$ 以下に調整する必要があり、これはハチエックで抄造でき

る絶対条件である。この発明では、この $5 \text{ cm}^4 / \text{sec}$ を、バルブ、無機ファイラーの量を前述のごとくに調整することにより達成できる。

以上述べてきた配合でスラリーを作り、ハチエック抄造機等の抄造機で抄き上げ、積層して適当な厚みの賦形体とする。この賦形体を養生すれば硬化体を得られる。

#### 〔実施例、比較例〕

つぎに、実施例を比較例と併せて説明する。

第1表に示される原材料を使用し、ハチエック抄造機を用いるハチエック方式により、実施例1～19、比較例1～6の無機硬化体を作った。そして、これらを試験に供した結果を第1表に併記する。

表中の抄き上げ性、耐凍害性の評価および不燃テスト結果においては、◎良好、○は普通、×不適である。

比較例5は、この発明のごとくバルブをファイブリル化して実施したが、シヨツパー濾水度が高過ぎ繊維長が短い為、低比重で強度の弱いものしか

(19)

(20)

得られなかつた。比較例1はアスベストを使用した場合であり、比較例2～4と6はアスベストを使用せずバルブも通常のシヨツパー濾水度40°SR未満のものを使用した。

第1表にみるように、実施例はいずれもアスベストを使用しない比較例よりすぐれていた。

第1表における注の意味は下記の通りである。

※1 ファイブリル化したバルブとは、シヨツパー濾水度が40～70°SRとなり、かつ $590 \mu$ 以上の繊維長のバルブが全バルブの60重量%以上となるように調整したバルブ。

※2 凹凸品とは、紡糸後のPVA繊維あるいはアクリル繊維に220～240℃の熱と圧力を部分的にかけることにより、 $200 \mu$ 間隔ごとに20～70 $\mu$ の突出をつけたものである。

(以下余白)

(21)

第 1 表 (その1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
普通ポルトランドセメント (kg)	85	85	88	87.5	86
アスベスト60 (kg)	—	—	—	—	—
ファイブリル化した針葉樹バルブ ※1 (kg)	未サラ シ 5	—	サラシ 2	サラシ 2	サラシ 4
ファイブリル化した広葉樹バルブ ※1 (kg)	—	未サラ シ 5	—	—	—
濾水度40°SR未満のバルブ (kg)	—	—	—	0.5	—
ビニロン (15 $\mu$ ×6 mm) (kg)	—	—	—	—	—
ビニロン (15 $\mu$ ×6 mm) 凹凸品※2 (kg)	—	—	—	—	—
ウオラストナイト (kg)	—	—	—	—	—
セビオライト (kg)	—	—	—	—	—
ベントナイト (kg)	—	—	—	—	—
平均粒径1 $\mu$ 非晶質シリカ (kg)	—	—	—	—	—
平均粒径2 $\mu$ 晶質シリカ (kg)	—	—	—	—	—
珪 砂 (kg)	10	10	10	10	10
水 (ton)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
バルブ叩解条件	ダブル ディスク クリフ アイナ — 4回通 し	同 左  同 左	同 左  7回通 し	同 左  7回通 し	P F I ミル  4万回 転
ファイブリル化したバルブ炉水 度 (0.2%水) (°SR)	42	45	67	67	55
ファイブリル化したバルブで59 0ミクロン以上の繊維長のバルブ量 (%)	92	89	71	71	90
抄き上げ性	◎	◎	◎	◎	◎
製品比重	1.70	1.71	1.73	1.75	1.70
曲げ強度 (kg/cm)	乾燥時	260	238	220	240
	吸水時	190	170	175	186
層間密着強度 (kg/cm)	17	15	14	16	16
耐凍害性 (ASTM ⑤法300回)	◎	◎	◎	◎	◎
不燃性テスト結果	◎	◎	◎	◎	◎
寸法変化率	0.38	0.38	0.39	0.38	0.38
炉過係数 (cm <sup>2</sup> /sec)	4.1	4.0	4.3	4.5	3.7
スラリー濃度 (%)	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2

(22)



第 1 表 (その2)

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
普通ポルトランドセメント (kg)	84	82	76	76	85
アスベスト6D (kg)	—	—	—	—	—
ファイブリル化した針葉樹パルプ ※1 (kg)	サラシ 4	サラシ 4	サラシ 4	サラシ 4	—
ファイブリル化した広葉樹パルプ ※1 (kg)	—	—	—	—	未サラシ 3
濾水度40°SR未満のパルプ (kg)	—	—	—	—	—
ビニロン (15 $\mu$ ×6 mm)(kg)	—	—	—	—	—
ビニロン (15 $\mu$ ×6 mm) 凹凸品※2 (kg)	—	—	—	—	—
ウオラストナイト (kg)	—	—	—	—	2
セピオライト (kg)	2	—	—	—	—
ベントナイト (kg)	—	4	—	—	—
平均粒径1 $\mu$ 非晶質シリカ (kg)	—	—	10	—	—
平均粒径2 $\mu$ 晶質シリカ (kg)	—	—	—	10	—
珪 砂 (kg)	10	10	10	10	10
水 (ton)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
パルプ叩解条件	P F I ミル4 万回転	同 左	同 左	同 左	ダブル ス デ イ ク リ フ ア ー 5 回 通 し
ファイブリル化したパルプ炉水 度 (0.2 %水) (°SR)	55	55	55	55	50
ファイブリル化したパルプで59 0ミクロン以上の繊維長のパ ルプ量 (%)	90	90	90	90	85
抄き上げ性	◎	◎	◎	◎	◎
製品比重	1.70	1.70	1.74	1.72	1.71
曲げ強度 (kg/cm)	乾燥時	248	248	280	265
	吸水時	183	170	210	202
層間密着強度 (kg/cm)	16	16	16	16	15
耐凍害性 (ASTM ④法300回)	◎	◎	◎	◎	◎
不燃性テスト結果	◎	◎	◎	◎	◎
寸法変化率	0.38	0.38	0.38	0.38	0.35
濾過係数 (cm <sup>2</sup> /sec)	2.8	2.8	2.5	2.8	4.2
スラリー濃度 (%)	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2

(23)

第 1 表 (その3)

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
普通ポルトランドセメント (kg)	77	84	80.7	80	79
アスベスト6D (kg)	—	—	—	—	—
ファイブリル化した針葉樹パルプ ※1 (kg)	—	サラシ 5	サラシ 4	サラシ 4	サラシ 4
ファイブリル化した広葉樹パルプ ※1 (kg)	未サラ シ 3	—	—	—	—
濾水度40・SR未滴のパルプ (kg)	—	1	—	—	—
ビニロン (15 $\mu$ ×6 mm) (kg)	—	—	0.3	1	2
ビニロン (15 $\mu$ ×6 mm) 凹凸品※2 (kg)	—	—	—	—	—
ウオラストナイト (kg)	10	—	—	—	—
セピオライト (kg)	—	—	—	—	—
ベントナイト (kg)	—	—	—	—	—
平均粒径1 $\mu$ 非晶質シリカ (kg)	—	—	5	5	5
平均粒径2 $\mu$ 晶質シリカ (kg)	—	—	—	—	—
珪 砂 (kg)	10	10	10	10	10
水 (ton)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
パルプ叩解条件	ダブル ディス クリフ アイナ ー 5回通 し	同 左	同 左	同 左	同 左
ファイブリル化したパルプ濾水 度 (0.2%水) (・SR)	50	68	68	68	68
ファイブリル化したパルプで59 0ミクロン以上の繊維長のパ ルプ量 (%)	85	65	65	65	65
抄き上げ性	◎	◎	◎	◎	◎
製品比重	1.68	1.68	1.71	1.71	1.71
曲げ強度 (kg/cm)	乾燥時	247	268	270	285
	吸水時	180	182	210	215
層間密着強度 (kg/cm)	15	18	17	17	17
耐凍害性 (ASTM A法300回)	◎	◎	◎	◎	◎
不燃性テスト結果	◎	◎	◎	◎	◎
寸法変化率	0.32	0.38	0.37	0.37	0.37
透過係数 (cm <sup>4</sup> /sec)	4.3	2.1	3.2	3.4	3.7
スラリー濃度 (%)	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2

(24)

第 1 表 (その5)

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
普通ポルトランドセメント (kg)	85	80	82	85.5	73.5
アスベスト60 (kg)	—	—	—	—	—
ファイブリル化した針葉樹バル (kg)	—	—	—	未サ ラ 4	—
ファイブリル化した広葉樹バル (kg)	—	—	—	—	—
濾水度 40°SR未満のバル (kg)	5	10	5	—	サ ラ 10
ビニロン (15μ×6mm) (kg)	—	—	—	0.5	—
ビニロン (15μ×6mm) (kg)	—	—	—	—	—
アクリル繊維 (15μ×6mm) (kg)	—	—	—	—	—
アクリル繊維 (15μ×6mm) (kg)	—	—	—	—	—
ウオラストナイト (kg)	—	—	—	—	1
セピオライト (kg)	—	—	1	—	2.5
ベントナイト (kg)	—	—	2	—	—
平均粒径 1μ 非晶質シリカ (kg)	—	—	—	—	5
平均粒径 2μ 晶質シリカ (kg)	—	—	—	—	—
砂 (kg)	10	10	10	10	10
水 (ton)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
バルブ叩解条件	—	—	—	—	—
産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	—	—	—	75	—
産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	—	—	—	50	—
産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	—	—	—	—	—
砂き上げ性	×	○	×	◎	○
製品比重	—	1.6	—	1.65	—
曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	—	242	—	180	182
吸水時 (kg/cm <sup>2</sup> )	—	120	—	100	98
層間密着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	—	15	—	14	—
耐凍害性 (ASTM ④法 300 回)	—	×	—	×	×
不燃性テスト結果	—	×	—	×	×
寸法変化率	—	0.50	—	0.42	0.45
透過係数 (cm <sup>4</sup> /sec)	10.5	4.8	8.5	2.1	4.8
スラリー濃度 (%)	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2

(26)

第 1 表 (その4)

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1
普通ポルトランドセメント (kg)	80	76	79.5	79.5	76
アスベスト60 (kg)	—	—	—	—	14
ファイブリル化した針葉樹バル (kg)	サ ラ 4	未サ ラ 3	サ ラ 4	サ ラ 4	—
ファイブリル化した広葉樹バル (kg)	—	—	—	—	—
濾水度 40°SR未満のバル (kg)	—	0.5	—	—	1
ビニロン (15μ×6mm) (kg)	—	0.5	—	—	—
ビニロン (15μ×6mm) (kg)	1	—	—	—	—
アクリル繊維 (15μ×6mm) (kg)	—	—	1	—	—
アクリル繊維 (15μ×6mm) (kg)	—	—	—	1	—
ウオラストナイト (kg)	—	5	2.5	2.5	—
セピオライト (kg)	—	—	—	—	—
ベントナイト (kg)	—	—	—	—	—
平均粒径 1μ 非晶質シリカ (kg)	5	—	5	5	—
平均粒径 2μ 晶質シリカ (kg)	—	10	—	—	—
砂 (kg)	10	5	10	10	10
水 (ton)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
バルブ叩解条件	産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)
産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	68	57	68	68	—
産イブ、2%集したバルブ、水 (kg)	65	85	68	68	—
砂き上げ性	◎	◎	◎	◎	◎
製品比重	1.71	1.73	1.67	1.68	1.7
曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	301	240	253	295	257
吸水時 (kg/cm <sup>2</sup> )	220	182	187	218	211
層間密着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	17	16	15	17	18
耐凍害性 (ASTM ④法 300 回)	◎	◎	◎	◎	◎
不燃性テスト結果	◎	◎	◎	◎	◎
寸法変化率	0.37	0.37	0.36	0.37	0.36
透過係数 (cm <sup>4</sup> /sec)	3.3	3.9	2.8	2.6	2.5
スラリー濃度 (%)	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2

(25)

## 〔発明の効果〕

この発明の方法は、以上のように構成されているため、これによれば、石棉を使用しなくても、強度の強い硬化体が抄造法で容易に多量に生産できる。その上、パルプの含有量が少く、かつ、フィブリル化が進んでいるので、不燃性であるばかりでなく、吸水率が低くて吸水強度低下の少ない硬化体が得られる。また、同じくフィブリル化された微細繊維が抄造体の層間の密着力を向上させており、この結果、耐凍害性にもすぐれた硬化体となっている。

## 〔参考〕

なお、つぎに説明するような製法によれば、補強繊維として石棉を用いなくても、高強度の無機硬化体を得ることができる。

石棉の、公害衛生上からみた人体への悪影響の問題や、天然物である関係上資源的に入手難等の理由により、石棉の代替としてスチールファイバー、ガラス繊維、カーボンファイバー等の無機繊維や、ポリプロピレン、ポリアミド、PVAなど

(27)

PVA繊維に凹部を設けたものであり、元の繊維径より太い部分が無く、凹部の径は元の繊維径より細い。したがって、繊維の引張強度が低下するという問題点がある上に、セメントとの接着強度をアップさせるという観点からも効果が今一つである。すなわち、一度マトリックスから抜け出すと、PVA繊維に引掛り部分が無いだけに簡単に抜けてしまうといった欠点があった。このため、発明者らは、補強繊維としての形状、構造について鋭意検討を行い、PVA繊維のところどころに幅もしくは径の大きくなったものを含有させれば、セメントマトリックスとの接着強度を向上させ、強度のすぐれた無機硬化体を得られることを見出した。また、アクリル繊維についても同様のことがいえるということも見出した。

発明者らは、このような補強繊維の形状、構造、以外にも無機硬化体の強度を向上させる手段として、セメントとPVA繊維および／またはアクリル繊維のスラリー混合水中における補強繊維の分散をよくして抄造時の捕集性を向上させれば、

(29)

の有機繊維を、単独または組み合わせて補強繊維として使用することが検討されている。

上記の代替補強繊維類は、いずれも一長一短があつて完全に石棉に置きかえるような技術は完成されたとは云えない。そのような中では、PVA繊維が末端に水酸基を有するのでマトリックスとのなじみが良く、かつ補強効果および経済性の面よりすぐれている。しかし、従来のように単に、PVA繊維をセメントと一緒に混ぜるというだけでは、PVA繊維の有する高いヤング率が未だ充分に生かされているとは云えない。すなわち、セメントとPVA繊維との接着性が未だ十分とは云えず、この点を改良することにより、より性能のすぐれた材料、製品が得られるものと推察できる。この様な点に鑑みて、PVA繊維に凹部を設けてセメントの接着性をアップさせようと試みた特許が開示されている（特開昭56-149374、特開昭56-140113、特開昭56-125270、特開昭56-140112等）。

しかしながら、前記開示された技術はいずれも

(28)

得られる硬化体の強度もさらに向上せしめることができるのではないかと考えて鋭意検討した結果、著しくフィブリル化させたショツパーリグラ―濾水度が70・SR以上のパルプを用いてハチエツク式抄造を行なうこととすれば、上記目的を達成し得ることを確認した。

したがって、ここに説明する無機硬化体の製法は無機バインダーを主成分とする混練物を養生硬化させて無機硬化体を得るに当たり、混練物としてところどころに幅もしくは径の大きくなった部分をもつPVA繊維および／またはアクリル繊維を固型分換算で0.5～5重量%およびショツパーリグラ―濾水度が70・SR以上にフィブリル化したパルプを固型分換算で1～7重量%含むものを用いてハチエツク式抄造を行なうことをその要旨としている。以下これについて詳細に説明する。

この製法では、製造原料として、無機バインダー、補強繊維およびショツパーリグラ―濾水度70・SR以上にフィブリル化したパルプが必須のものとして用いられる。この製法で使用する無機バ

(30)

インダーとは、広義には、水硬性物質、狭義にはセメント類をいう。すなわち、水硬性物質とは、セメント類、スラグ類、石膏類、石灰類、炭酸マグネシウム類等をいう。セメント類とは、普通ポルトランドセメント、アルミナセメント、早強セメント、ジェツトセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント等をいう。

また、補強繊維としては、PVA繊維および／またはアクリル繊維が用いられる。PVA繊維あるいはアクリル繊維は、湿式紡糸法、乾式紡糸法などによつて紡糸されたものを、熱処理時に型付けして、ところどころに幅もしくは径の大きくなつたものにして使用する。幅もしくは径がところどころに大きくなつた繊維の構造は前述したとおりである。そして、やはり、幅または径の大きい部分の個数としては、繊維長50～200μに対して、長さ20～100μ位の部分を一個所有するのが好ましい。前述したように、このような部分を有するPVA繊維あるいはアクリル繊維をセメントマトリックス中に混合して得られた硬化体

(31)

ところどころに幅または径の大きいPVA繊維あるいはアクリル繊維を用いると、この幅または径の大きい部分が細くファイブリル化したバルブ繊維とうまくからみ合つてPVA繊維あるいはアクリル繊維が分離しにくくなるので、無機バインダー粒子の捕集が向上し、硬化体の強度を一層向上させるのである。

次に、幅または径の大きいPVA繊維あるいはアクリル繊維の含有量については原料固型分全重量に対し0.5～5重量%とすることが好ましい。0.5重量%未満では補強の効果が顕著ではなく、5重量%を越えると繊維の分散がむづかしく、逆に強度低下の原因となる場合がある。また、ショットバーリグラー濾水度が70°SR以上にファイブリル化されたバルブの含有量は原料固型分全重量に対し1～7重量%、好ましくは、2～5重量%である。バルブ量が1重量%未満では、セメント粒子が捕集出来ず、濾液中に、多量のセメント粒子が逃げる。また、バルブ量が7重量%を越えると、PVA繊維あるいはアクリル繊維とからまり合

(33)

は、通常のPVA繊維の使用に比べて著しく強度が増大するのである。

次に、この発明において使用するバルブは、通常の針葉樹バルブ、広葉樹バルブ、故紙バルブ等いずれのバルブでも良く、バルブの種類には特に限定されない。これらのバージンバルブをシングルディスクリフアイナー、ダブルディスクリフアイナー、ジョルダンリフアイナー等でファイブリル化（繊維を切らずに細く解繊すること）したものであつて、ショットバーリグラー濾水度の値が70°SR以上にしたものである。このように、ショットバーリグラー濾水度が70°SR以上の著しくファイブリル化したバルブは、細く繊維状に解繊されたバルブの単繊維同志が複雑にからみ合い、多量のスラリー混合水中における無機バインダー粒子とPVA繊維あるいはアクリル繊維の分散を助けてセメント粒子の捕集を向上させる。このため、スラリーの濾過抵抗が大きくなり、抄造を円滑に行うことができる。したがつて、強度の高い硬化体を得ることができる。特に、この製法のように

(32)

つてマリモの様な状態になり、抄造した製品の物性がばらつき不適である。このようにして準備したPVA繊維および／またはアクリル繊維、バルブ単繊維を多量の水の中に分散させ、これに無機バインダーを添加して混合し、スラリーとする。この際、必要に応じて、他の添加物、例えば無機ファイラー（粘土系、シリカ粉末、炭酸カルシウム粉末等）、繊維類（ロックウール、スチールファイバー等）、凝集剤、撪水剤、樹脂物を添加しても良い。

このようにして得たスラリーを、ハチエツク式抄造機で抄造し、通常の湿熱養生を経て、無機硬化体を形成する。

この無機硬化体の製法では、補強繊維としてところどころに幅もしくは径の大きくなつた部分をもつPVA繊維および／またはアクリル繊維を使用し、ショットバーリグラー濾水度が70°SR以上にファイブリル化されたバルブを使用して抄造するので、スラリー混合水中でPVA繊維またはアクリル繊維とバルブ単繊維がうまくからみ合つて無

(34)

機バインダー粒子の捕集を向上させる。このため、スラリーの透過抵抗が大きくなり、抄造を円滑に行うことができる。したがって、これを養生、硬化して得られる硬化体は、著しく強度（曲げ強度、衝撃強度など）の増大したものとなっている。

以下、参考実施例について参考比較例と併せて説明する。

〔参考実施例1～3〕

まず、補強繊維として、通常の湿式紡糸法により得られたPVA繊維を、第2表に示した条件にしたがつて熱処理しながら型付けして、第5図の如き部分2を設けたものを準備した。バルブについては、第2表に示したバルブ処理条件で解繊したシヨツパーリグラ―濾水度85・SR、93・SRのものを準備した。

〔参考比較例〕

補強繊維として、熱処理型付けしない第4図の如きPVA繊維を準備した。バルブについては、第2表に示した解繊未処理のシヨツパーリグラ―

(35)

第 2 表

		参考実施例 1	参考実施例 2	参考実施例 3	参考比較例
使用したPVA繊維	径 (μ)	約16	約16	約16	約16
	長さ (mm)	約 6	約 6	約 6	約 6
	部分2 最大幅 (μ) 個数 (個/150 μ長さ)	約25	約25	約25	—
		約 1	約 1	約 1	—
使用したバルブ繊維	バルブ種類	針刺付未サラシ	広葉付未サラシ	針刺付未サラシ	針刺付未サラシ
	バルブ処理条件	ダブルデイスクリフアイナー 6回通し	ダブルデイスクリフアイナー 6回通し	ダブルデイスクリフアイナー 10回通し	—
	シヨツパーリグラ― 濾水度 (・SR)	85	93	93	12
	スラリー配合条件 (重量%)				
抄 造 条 件	ポルトランドセメント	84	84	84	84
	PVA繊維	1	1	1	1
	針刺付バルブ	5	5	2	5
養生条件	珪 砂	10	10	10	10
	スラリー混合濃度 (%)	30	30	30	30
	抄造濃度 (%)	10	10	10	10
	抄造スピード (m/分)	45	45	45	45
養生条件		60℃湿熱養生10時間後 2週間常温放置			

(37)

濾水度12・SRのものを準備した。

これら参考実施例1～3、参考比較例で準備したPVA繊維およびバルブを用いて、第2表に示した配合割合でセメントスラリーを作り、同じく第2表に示した抄造条件で、ハチエツク抄造（丸網抄造）を実施し、さらに、第2表に示した条件で養生を行ない、厚み7mmの平板状の無機硬化体を得た。各無機硬化体の物性値を第3表に示した。

（以下余白）

(36)

第 3 表

物 性 値	参考実施例 1	参考実施例 2	参考実施例 3	参考比較例
曲げ強度（常態） (kg/cm)	315	290	230	200
曲げ強度（24hr吸水） (kg/cm)	242	214	178	130
シャルピー衝撃強度 (kg・cm/cm)	4.4	4.0	3.1	2.6
層間密着強度 (kg/cm)	13.3	12.9	10.8	6.5
比 重	1.73	1.71	1.82	1.70

参考実施例1～3は、参考比較例に比し、細くファイブリル化したバルブ単繊維とPVA繊維の複雑なからみ合いによつて、セメントの捕集性は良好であつた。また、得られた硬化体も第3表に示す如く、曲げ強度、衝撃強度、層間密着強度の一

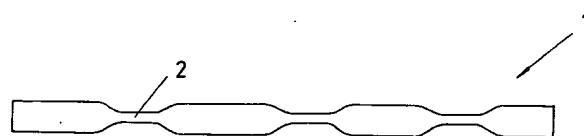
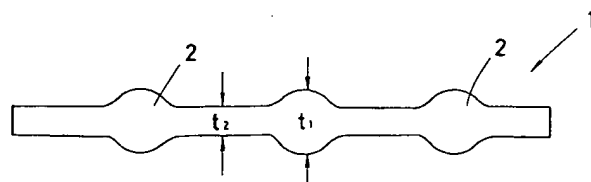
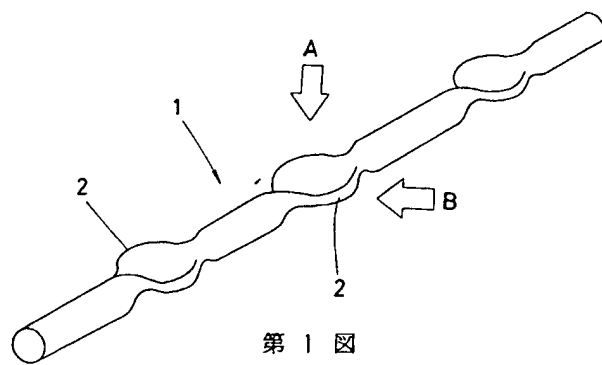
(38)

層すぐれたものであつた。

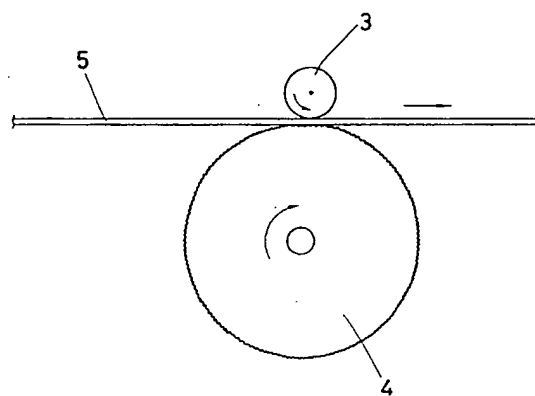
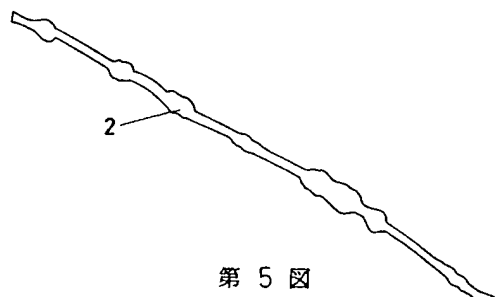
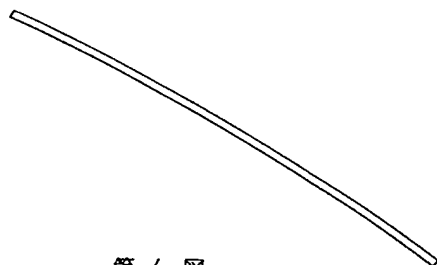
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は幅がところどころ大きくなつたPVA繊維あるいはアクリル繊維の形態モデルをあらわす斜視図、第2図は第1図を矢印A側より見た側面図、第3図は第1図を矢印B側より見た側面図、第4図および第5図はPVA繊維あるいはアクリル繊維の顕微鏡写真をあらわすものであつて、第4図は型付前の側面図、第5図は熱処理型付後の側面図、第6図は熱処理の説明図である。

代理人 弁理士 松 本 武 彦



(39)



## 手続補正書 (自発)

(特願昭58-077074号に関する補正の内容)

昭和58年 9月19日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第077074号

## 2. 発明の名称

無機硬化体の製法

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1048番地

名 称 (583) 松下電工株式会社

代 表 者 代表取締役 小林 郁

## 4. 代 理 人

住 所 〒530 大阪市北区天神橋2丁目4番17号

千代田第一ビル8階  
電 話 (06) 352-6846

氏 名 (7346) 弁理士 松 本 武 彦

## 5. 補正により増加する発明の数

な し

## 6. 補正の対象

明細書

## 7. 補正の内容

別紙のとおり

## 7. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲欄の全文を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書第5頁第16行、第6頁第2行、第6頁第17行および第27頁第4行に、それぞれ、「抄造法」とあるを、「ハチエツク抄造法」と訂正する。

(3) 明細書第20頁第5行に「等の抄造機」とあるを削除する。

(1)

## 〔補正後の特許請求の範囲〕

## 2. 特許請求の範囲

(1) セメントを含むスラリーからハチエツク抄造法により得た賦形体を養生して無機硬化体を得る方法において、抄造にあたり、繊維長590ミクロン以上が全バルブ量の60重量%以上でフィブリル化によりシヨツパー濾水度を40°SR以上70°SR以下に調整したバルブを、全固形分に対し1~7重量%の割合で含有し、必要あらばこれにファイラー、補強繊維を配合して、濃度を4~15重量%、濾過係数を5cm<sup>4</sup>/sec以下に調整したスラリーを用いることを特徴とする無機硬化体の製法。

(2) バルブが、針葉樹および/または広葉樹のサラシもしくは未サラシのバルブである特許請求の範囲第1項記載の無機硬化体の製法。

(3) バルブが、全固形分中の1重量%以下の範囲で、シヨツパー濾水度40°SR未満のものをも含んでいる特許請求の範囲第1項または第2項記載の無機硬化体の製法。

(4) ファイラーが、セピオライト、ベントナイト

、および平均粒子径5ミクロン以下の品質あるいは非晶質のシリカからなる群の中から選ばれた少なくとも1種であり、全固形分に対し1~10重量%含まれている特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(5) 補強繊維が、太さ5~50μ、長さ3~10mmのビニロン繊維であり、全固形分に対し0.3~2重量%含まれている特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(6) 補強繊維が、ところどころに幅もしくは径の大きくなつた部分をもつビニロン繊維である特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(7) 補強繊維が、太さ5~50μ、長さ3~10mmのアクリル繊維であり、全固形分に対し0.3~2重量%含まれている特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(8) 補強繊維が、ところどころに幅もしくは径

(2)

(1)



の大きくなつた部分を持つアルリル繊維である特許請求の範囲第1項から第4項までと第7項のいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(9) 補強繊維が、ウオラストナイトであり、全固形分に対し2～15重量%含まれている特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の無機硬化体の製法。

(3)